

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1019960009892  
B1  
(43)Date of publication of application:  
24.07.1996

(21)Application number: 1019930016885

(71)Applicant:

KRICT

(22)Date of filing: 25.08.1993

(72)Inventor:

PARK, SANG-UN  
JANG, JONG-SAN  
LEE, KYU-WAN

(51)Int. Cl. C10J 1/00

(54) PREPARING PROCESS OF SYNTHETIC GAS FROM CARBON DIOXIDE

(57) Abstract:

Synthetic gas is prepared by continuously reacting carbon dioxide with low grade hydrocarbon or natural gas containing methane and oxygen or steam in a mole ratio of 2:1-5:1 in the presence of a catalyst that comprises nickel, alkali and alkali earth metals supported on silicone such as zeolite, silica, silicate or silica-alumina at 600-1,000deg.C and 0.5-20 atms and a space velocity of 1,000-500,000. The ratio of carbon monoxide to hydrogen in the synthetic gas is 1:2-2:1.

Copyright 1998 KIPO

## Legal Status

Date of final disposal of an application ( )

Patent registration number (1001109840000)

Date of registration (19970120)

Number of opposition against the grant of a patent ( )

Date of opposition against the grant of a patent ( )

Number of trial against decision to refuse ( )

Date of requesting trial against decision to refuse ( )

Date of extinction of right ( )

공고특허96-009892

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6  
C10J 1/00(45) 공고일자 1996년07월24일  
(11) 공고번호 96-009892  
(24) 등록일자

(21) 출원번호	특1993-0016885	(65) 공개번호	특1995-0005964
(22) 출원일자	1993년08월25일	(43) 공개일자	1995년03월20일
(73) 특허권자			
(72) 발명자	박상언 대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 133-201호 장종산 대전광역시 서구 내동 40-30 이규완 대전광역시 유성구 도룡동 383-24		
(74) 대리인	이병문 이태희		

심사관 : 김계중 (책자공보 제4566호)

## (54) 이산화탄소로부터 합성가스의 제조방법

## 요약

요약없음

## 명세서

[발명의 명칭] 이산화탄소로부터 합성가스의 제조방법 [발명의 상세한 설명] 본 발명은 탄화수소와 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

특히 반응조건에서 안전한 제올라이트, 실리카, 실리케이트, 실리카-알루미나 등의 실리콘 함유 담체상에 활성성분인 니켈금속과 함께 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 담지시킨 촉매를 사용하여 이산화탄소와 탄화수소, 대표적으로 천연가스의 주성분인 메탄과의 선택적인 반응에 의해 일산화탄소의 함량이 높은 합성가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

천연가스의 주성분인 메탄의 산화제로서 수증기를 사용하여 수소와 일산화탄소의 혼합물, 이른바 합성가스를 제조하는 촉매를 이용한 수증기 개질공정이 이미 오래전에 공업화된 바 있다. 메탄의 수증기 개질에 의해 제조되는 합성가스는 암모니아, 탄화수소를 합성하는 Fischer-Tropsch 합성 및 메탄올 등의 합산소화합물을 제조하는 공정에 적용된다. 그러나 합성가스를 제조하는 수증기 개질의 단점중의 하나는 생성된 합성가스 혼합물의 수소 대 일산화탄소 몰비가 3 : 1 또는 그 이상으로 제한된다는 점이다. 즉, 일산화탄소의 함량이 작기 때문에 합산소화합물 제조 및 Fischer Tropsch 합성반응에 다양하게 적용하는데 제약이 있다. 따라서 Fischer-Tropsch 합성반응에도 다양하게 적용할 수 있고, 히드로포밀화 반응, 카르보닐화 반응 등에도 적용하기 위해서는 일산화탄소의 함량이 높은 합성가스의 조성이 필요하다.

수증기 개질의 또 다른 문제점은 고온에서 메탄으로부터 코크형성에 의한 촉매의 비활성화이다. 특히 대표적인 수증기 개질촉매인 니켈담지 촉매에서 코크형성에 의한 촉매 비활성화가 매우 심한 것으로 알려져 있다. 그에 따라 실제 공정에서는 메탄에 의한 코크형성을 억제하기 위해 반응기체인 수증기와 메탄의 몰비를 4 : 1 또는 그 이상으로 조절하여 사용하고 있지만 과잉의 수증기 역시 촉매 활성성분인 금속의 소결 등을 촉진시켜 촉매 비활성화의 한 원인으로 작용할 수 있다.

또한 오늘날 여러가지 환경 오염 문제와 함께 이산화탄소가 주범으로 지목되는 온실효과에 의한 지구온난화를 방지하기 위하여 이산화탄소의 총량을 규제하려고 하는 전세계적인 움직임에 부응하기 위하여 이산화탄소의 양을 제어하기 위한 기술이 다각도로 모색되고 있다.

메탄의 개질반응에 수증기 대신에 이산화탄소를 사용하여 합성가스를 제조하는 경우 수증기 개질 반응에 비해 낮은 수소 대 일산화탄소 비를 얻을 수 있으며, 이산화탄소와 메탄의 몰비를 변화시킬 경우 그 비를 0.5 : 1에서 2 : 1까지 다양하게 조절할 수 있으며 이 또한 수증기 개질반응에서와 같이 촉매표면의 심한 코크형성이 촉매를 비활성화시키는 것으로 알려져 있다.

코크형성의 문제를 크게 완화하기 위해서 귀금속류 담지촉매가 미국특허번호 5,068,057호에 제시되고 있다. 상기 특허 명세서에는 특히 수증기 개질촉매로서 상업화된 니켈 촉매는 탄화수소를 이용하여 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시키는 반응에 사용할 경우 반응이 2시간도 지나지 않아 촉매구조의 붕괴와 코크의 축적으로 인해 반응관이 막혀 반응이 범추었다는 보고가 기술되었으며, 그와 함께 백금/알루미나 및 팔라듐/알루미나 촉매를 탄화수소를 이용한 이산화탄소를 일산화탄소로 전환시키는 반응의 활성 촉매로서 제시하였다.

1992년에는 국제공개 WO 92 11,199에서는 이리듐을 비롯한 로듐, 루테튬 등의 귀금속 담지 알루미나 촉매가 높은 활성과 긴 수명을 나타낸다고 제시된 바 있다. 그러나 이러한 귀금속 담지 촉매는 고가라는데 문제가 있다.

본 발명은 값싼 니켈 촉매를 사용하여 이산화탄소와 탄화수소로 부터 낮은 수소 대 일산화탄소 비를 가지는 합성가스 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

본 발명의 이러한 목적은 촉매에 의해 달성될 수 있다.

본 발명의 목적은 이산화탄소와 산소 및 수증기가 소량 함유된 메탄을 주성분으로 하는 천연가스나 저급 탄화수소를 0.2 : 1 내지 5 : 1의 몰비로 연속적으로 고표면적을 갖는 제올라이트, 실리카, 실리케이트, 실리카-알루미나 등의 실리콘 함유 담체에 니켈 및 조촉매로서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 금속성분이 균일하게 담지된 촉매상에서 반응온도 600-1000℃, 반응압력 0.5 기압부터 20 기압, 그리고 공간속도 시간당 1,000-500,000 정도의 조건하에서 반응시켜, 1 : 2에서 2 : 1의 조성을 갖는 일산화탄소 및 수소의 합성가스를 제조하는 방법에 의하여 달성된다. 상기 제조방법에 있어서 바람직하게는 반응온도가 700-900℃의 범위이며 반응압력은 1-10 기압의 범위이며 공간속도는 시간당 5,000-100,000의 범위이다.

본 발명의 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응은 반응압력에 크게 영향받지 않으며, 작용압력을 1기압 이하에서 부터 20기압까지 조절할 수 있으나 실제 반응압력은 원하는 평형전환율과 반응기 재질 및 장치의 선택에 따라 결정된다. 반응압력이 개질반응에 미치는 영향은 압력이 증가할수록 평형전환율이 낮아지고, 감소할수록 증가한다. 본 발명에서의 압력은 0.5 기압에서 20 기압까지의 범위에서 사용하며, 그중에서도 1기압에서 10기압까지의 압력이 사용에 적절한 압력이다.

본 발명의 특징과 장점중의 하나는 750℃이상의 고온에서는 합성가스 이외에 물의 생성이 없기 때문에 생성물인 합성가스의 사용시 분리문제를 완화시킬 수 있다는 점이다. 또한 본 발명에 사용된 반응기체중에 산소나 수증기가 함유되어도 촉매활성의 저하없이 높은 활성이 계속 유지될 수 있다는 사실은 문제가 되는 촉매표면에 생성된 코크를 일산화탄소 및 이산화탄소 형태로 산화시켜 제거할 수 있기 때문에 산소의 존재가 촉매를 비활성화시키지 않고 촉매의 수명 연장에 도움을 줄 수 있는 잇점이 있다. 그리고 본 발명에서 제시한 방법은 지구 온난화기체로서 환경문제에 큰 영향을 끼치고 있는 이산화탄소를 이용가능한 유효 합성가스로 전환하는 방법으로써 촉매를 이용한 이산화탄소의 저장기술로서 큰 의미를 갖는다.

그러면 이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 기술하면 다음과 같다.

실시예 1저융점의 니켈(융점 : 56.7℃), 칼슘(융점 : 39.7℃), 칼륨(융점 : 370℃)의 질산화 물을 금속성분의 전구체로 사용하여 고표면적의 제올라이트 분자체(표면적 : 340m

<sup>2</sup>/g)인 펜타실형 제올라이트에 혼합시킨다. 그리고 나서 알곤기류하에서 상온에서 부터 400℃까지 분당 2℃로 승온하여 모든 질산화물을 용융시키고 400℃에서 4시간동안 질산화물을 분해시킨 뒤 650℃로 승온하여 역시 4시간동안 열처리하여 제올라이트에 산화물을 담지한다.

상기에서 제조된 칼륨-니켈-칼슘/펜타실형 제올라이트(칼륨 : 니켈 : 칼슘=0.08 : 1.0 : 2.2몰비, 니켈함량 : 5.4중량%) 촉매를 1/4인치 석영 반응기에 충전하고, 5% 수소로 700℃에서 1시간동안 전처리한 후 상압의 700℃, 공간속도 시간당 74,000의 조건에서 이산화탄소의 분압을 0.25기압, 이산화탄소 대 메탄의 몰비를 1 : 1로 고정하여 반응시켰다. 이때의 반응조건에서 측정한 이산화탄소 및 메탄의 전환율과 일산화탄소 및 수소의 수율은 표 1에 기재된 바와 같다. 한편, 표 1에 나타난 일산화탄소의 수율은 반응 전 주입한 이산화탄소 및 메탄 분압의 합에 대한 반응으로 생성된 일산화탄소 분압의 백분율로 표시되었으며, 수소의 수율은 반응 전 2배의 메탄 분압에 대해 생성된 수소 분압의 백분율로 표시되었다.

비교예 1상기 실시예와 동일한 반응 조건에서 촉매로서 니켈/펜타실형 제올라이트(니켈함량 : 5.4중량%)를 사용하여 반응시켰으며, 이때의 반응결과는 표 1에 기재된 바와 같다.

비교예 2상기 실시예와 동일 조건에서 촉매로서 니켈/알파-알루미나(니켈함량 : 5.4중량%)를 사용하여 반응시켰으며, 이때의 반응결과는 표 1에 기재된 바와 같다.

700℃의 동일조건에서 비교할 때 니켈/알파-알루미나 촉매의 경우 시간당 74,000의 매우 큰 공간속도에서 50% 이하의 비교적 낮은 전환율과 수율을 나타냈으며, 펜타실형 제올라이트에 니켈만을 담지한 경우 니켈/알루미나에 비해 약 20% 이상의 전환율 및 수율향상을 보였다. 그리고 니켈에 칼륨과 칼슘을 첨가한 경우 니켈/판타실형 제올라이트 촉매에 비해서는 약 10% 이상의 전환율 및 수율향상이 관찰되었다. 표 1의 동일조건에서의 촉매활성에 대한 결과 비교로부터 칼륨-니켈-칼슘/판타실형 제올라이트와 니켈/

펜타실형 제올라이트 촉매가 이산화탄소와 메탄의 반응으로부터 일산화탄소와 수소의 합성가스로 전환되는데 효과적임을 알 수 있으며, 이때 일산화탄소 대 수소의 비는 거의 1 : 1로 얻어졌다.

실시에 2상기 실시예 1에 사용되었던 것과 동일한 촉매로부터 온도와 공간속도를 제외한 동일조건에서 반응온도를 550℃에서 부터 800℃에 이르기까지 50℃ 간격으로 변화시켰을 때의 반응결과를 표 2에 기재하였다. 이러한 조건하에서 700℃ 이상에서는 계 산상의 평형전환율과 평형수율에 근접하는 결과를 보였으며, 800℃에서는 90% 이상의 높은 이산화탄소 및 메탄의 전환율, 그리고 일산화 탄소 및 수소 수율이 얻어졌다.

실시에 3상기 실시예 1에 사용되었던 것과 동일한 촉매로부터 온도와 공간속도를 제외하고는 동일한 조건에서 반응온도 800℃, 공간속도를 시간당 44,000으로 설정하였을 때의 초기 반응활성과 100시간이 지난 후의 반응 활성을 비교하였다. 반응 초기의 이 산화탄소 및 메탄의 전환율은 93%로 100시간 이후에도 3% 이내의 오차 범위내에서 거의 일정하게 유지되었으며, 두드러진 코크 형성도 관찰되지 않았다.

실시에 4상기 실시예 1에 사용되었던 것과 동일한 촉매로부터 이산화탄소 대 메탄의 물비와 반응기체의 공간속도를 제외한 동일 조건에서 공간속도를 시간당 22,000으로 설정하고 이산화탄소 대 메탄의 물비를 각각 0.24 : 1, 0.53 : 1, 1 : 1, 2.06 : 1로 변환 시켜가면서 관찰한 반응결과를 표 4에 기재하였다. 메탄의 전환율은 이산화탄소 대 메탄의 비가 증가할수록 증가하며, 그 비가 3 이상일 때 거의 100%에 가까운 전환율을 보였다. 반면에 이산화탄소 전환율은 그 비가 감소할수록 증가하며, 비율이 0.3 이하일 때 90% 이상의 전환율이 얻어졌다. 생성된 일산화탄소 및 수소의 비는 이산화탄소 대 메탄의 비가 0.24에서 3.44로 증가함에 따 라 0.62에서 1.50으로 점진적으로 증가하였다. 이와같이 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질 반응에서는 반응물인 이산화탄소 대 메 탄의 비율을 변화시킴에 따라 0.5에서 2.0가지 다양한 합성가스 비를 얻을 수 있었다.

실시에 5상기 실시예 1에 사용되었던 것과 동일한 촉매로부터 온도와 반응기체의 공간속도를 제외한 동일조건에서 반응온도를 700℃와 800℃로 설정하고 각각 공간속도를 변화시킨 경우의 반응결과를 표 3에 기재하였다. 이산화탄소 전환율이 700℃에서는 공간속도 시간당 44,000 이하에서 78%, 그리고 800℃에서는 공간속도 시간당 100,000이하에서는 93%로 평형전환율과 일치하 는 결과를 나타냈다.

실시에 6상기 실시예 1에 사용되었던 것과 동일한 촉매로부터 반응온도 및 공간속도를 제외하고 동일한 조건하에서 공간속도를 시간당 44,000으로 설정하고 반응온도를 650℃, 700℃, 750℃로 50℃씩 증가시켜 가면서 반응기체중에 산소를 메탄 대비 1/10로 첨가했을 경우와 첨가하지 않을 경우의 반응결과를 표 5에 기재하였다. 산소존재시에도 촉매활성의 저하없이 높은 활성을 유지하 였다. 산소존재시에는 산소가 존재하지 않을 때에 비해 메탄의 전환율은 약간 증가하고 이산화탄소 전환율은 약간 감소하는 경향 을 보였고 수소수율은 증가하였다. 그리고 수소 대 일산화탄소의 비가 산소존재시에 더 높게 나타났다.

실시에 7상기 실시예 1에 사용되었던 것과 동일한 촉매로부터 반응온도 및 공간속도를 제외하고 동일한 조건하에서 반응온도를 600℃, 700℃, 800℃로 100℃씩 증가시켜 가면서 반응기체중에 수증기를 메탄 대비 1/10로 첨가했을 경우와 첨가하지 않을 경우 의 반응결과를 표 6에 기재하였다. 이때 600℃와 700℃에서는 공간속도를 시간당 22,000으로 800℃에서는 공간속도를 시간당 74,000으로 설정하였다. 수증기의 존재시에도 높은 활성을 유지함을 알 수 있다. 수증기를 첨가했을 때와 수증기를 첨가하지 않을 때 전반적으로 비슷한 활성을 나타내지만 700℃의 경우에 수소 수율이 일산화탄소 수율에 비해 상당히 증가되었는데 이것은 아마 도 이러한 조건에서 수증기 개질 반응에의 기여가 있었던 것으로 여겨진다.

표 5에 나타난 바와 같이 산소존재하에서도 반응활성이 높게 유지될 수 있다는 사실은 문제가 되는 촉매 표면에 생성된 코크를 일 산화탄소 및 이산화탄소 형태로 산화시켜 제거할 수 있기 때문에 산소의 존재가 촉매를 비활성시키지 않고 촉매의 수면연장에 기여할 수 있으며, 반응물인 이산화탄소와 메탄의 순도가 높지 않아도 되는 잇점이 있다.

표 6에 나타난 바와 수증기를 첨가했을 때 높은 활성을 유지하는데 반응물중에 수분이 일부 함유되어도 반응활성 저하가 일어나지 않는 것은 반응물의 분리문제에 대한 부담을 절감할 수 있는 잇점이 있다. 또한, 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질과 함께 수증기 개질 반응이 경쟁적으로 일어날 수 있다는 사실은 수소 대 일산화탄소비를 조절하는데 도움을 줄 수 있다.

[표 1]

구 분	측 례	전환율(%)		수율(%)	
		이산화탄소	메탄	일산화탄소	수소
실시예 1	칼슘-니켈-칼슘/헥타실렌 제올라이트	76	74	75	76
비교예 1	니켈/헥타실렌 제올라이트	61	61	62	63
비교예 2	니켈/알파-알루미나	40	38	41	42

[ 표 2 ]

온도(°C)	전환율(%)		수율(%)	
	이산화탄소	메탄	일산화탄소	수소
550	16	13	15	15
600	33	30	28	30
650	51	47	43	47
700	74	76	75	76
750	82	81	81	83
800	93	93	93	94

[ 표 3 ]

이산화탄소/메탄(몰비)	전환율(%)		수율(%)	
	이산화탄소	메탄	일산화탄소	수소
0.24	92	21	34	21
0.53	81	45	58	43
1.0	78	79	78	79
2.06	53	96	67	76
3.44	34	99	50	75

[ 표 4 ]

반응온도 (°C)	공간속도 (×1000/시간)	이산화탄소 전환율(%)	반응온도 (°C)	공간속도 (×1000/시간)	이산화탄소 전환율(%)
700	22	79	800	22	93
700	44	78	800	44	93
700	74	76	800	74	93
700	180	69	800	180	89
700	300	50	800	300	81

[ 표 5 ]

반응온도(°C)	산소첨가유무	전환율(%)		수율(%)	
		이산화탄소	메탄	일산화탄소	수소
650	무	55	47	53	53
650	유	47	55	53	56
700	무	78	78	78	79
700	유	66	80	74	80
750	무	86	86	85	86
750	유	78	89	89	92

[표 6]

반응온도(°C)	수증기첨가유무	전환율(%)		수율(%)	
		이산화탄소	메탄	일산화탄소	수소
600	무	46	44	44	40
600	유	47	46	44	46
700	무	78	79	78	79
700	유	79	76	74	82
800	무	93	93	93	94
800	유	88	93	90	92

#### (57)청구의 범위

##### 청구항1

이산화탄소와 산소 또는 수증기가 함유된 메탄을 주성분으로 하는 천연가스나 거급 탄화수소로부터 0.2 : 1 내지 5 : 1의 몰비로 연속적으로 실리콘 함유 담체에 니켈 및 조촉매로서 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 성분이 균일하게 담지된 촉매상에서 반응온도 600~1,000℃, 반응압력 0.5기압부터 20기압, 그리고 공간속도 시간당 1,000~500,000 정도의 조건하에서 반응시켜, 1 : 2에서 2 : 1의 조성을 갖는 일산화탄소 및 수소의 합성가스의 제조 방법.

##### 청구항2

제1항에 있어서, 반응기체중의 산소함량이 0~10부피퍼센트 범위인 합성가스의 제조 방법.

##### 청구항3

제1항에 있어서, 반응기체중의 수증기의 함량이 0~10부피퍼센트 범위인 합성가스의 제조 방법.

##### 청구항4

제1항에 있어서, 실리콘 함유 담체는 제올라이트, 실리카, 실리케이트 또는 실리카 알루미늄인 합성가스의 제조 방법.

##### 청구항5

제1항에 있어서, 촉매의 금속 성분은 니켈인 합성가스의 제조방법.

##### 청구항6

제1항에 있어서, 촉매의 알칼리 금속 성분은 칼륨, 나트륨 또는 세슘인 합성가스의 제조방법.

##### 청구항7

제1항에 있어서, 촉매의 알칼리 토금속 성분은 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 또는 바륨인 합성가스의 제조방법.

**청구항8**

제1항에 있어서, 촉매의 니켈 함량은 1-20중량퍼센트 범위인 합성가스의 제조방법.

**청구항9**

제1항에 있어서, 촉매의 알칼리 금속 성분의 함량은 0.01-10중량퍼센트 범위인 합성가스의 제조 방법.

**청구항10**

제1항에 있어서, 촉매의 알칼리 토금속 성분의 함량은 0.1-20중량퍼센트 범위인 합성가스의 제조 방법.

**청구항11**

제1항에 있어서, 반응기체인 메탄과 이산화탄소의 몰비는 0.2 :1-5 : 1의 범위인 합성가스의 제조 방법.

**청구항12**

제1항에 있어서, 반응온도는 특히 700-900℃의 범위인 합성가스의 제조 방법.

**청구항13**

제1항에 있어서, 반응압력은 특히 1-10기압의 범위인 합성가스의 제조 방법.

**청구항14**

제1항에 있어서, 공간속도는 특히 시간당 5,000-100,000의 범위인 합성가스의 제조 방법.